



(19)

(11) Publication number: **09056549 A**

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(21) Application number: **08156404**(51) Intl. Cl.: **A47G 1/00 A47K 1/02 B01J 35/02 B32B 7/02 B32B 17/10 B32B 27/18 C03C 17/30 E01F 9/00 G02B 5/08**(22) Application date: **29.05.96**(30) Priority: **14.06.95 JP 07182020**(43) Date of application
publication: **04.03.97**(84) Designated contracting
states:(71) Applicant: **TOTO LTD**(72) Inventor: **KOJIMA EIICHI
CHIKUNI MAKOTO
HAYAKAWA MAKOTO
WATABE TOSHIYA
KITAMURA ATSUSHI**

(74) Representative:

**(54) ANTI-FOGGING
MIRROR**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the deterioration of mirror images, such as the double images and darkening of a mirror finished surface occurring in the presence of an optical semiconductor layer by providing the subject mirror with a base material having a light reflection surface and a front surface layer including the optical semiconductor formed on the light reflection surface of this base material and forming the mirror in such a manner that its front surface exhibits hydrophilicity in correspondence to the photoexcitation of the optical semiconductor.

SOLUTION: This anti-fogging mirror used as dressing mirrors, bath room mirrors, mirrors for vehicles, road mirrors, etc., has the transparent base

THIS PAGE BLANK (USPTO)

material having the reflection coating layer on its rear surface and the front surface layer contg. the optical semiconductor formed on the front surface of the transparent base material. The thickness of the transparent base material is set at $\leq 0.5\text{mm}$ and the refractive index of front surface layer at ≤ 2 . The front surface layer is formed by incorporating titanium oxide particles and another material (low- refractive index material) in order to confine the refractive index of this layer to ≤ 2 into the front surface layer. Silica, silicone or the mixture composed thereof is used for the low- refractive index material. The optical semiconductor particles, the titanium oxide particles and the particles of the low-refractive index material respectively having grain sizes of $\leq 0.1\mu\text{m}$ are used.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

THIS PAGE BLANK (USP10)

CM 2693 14

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-56549

(43) 公開日 平成9年(1997)3月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 4 7 G 1/00			A 4 7 G 1/00	A
A 4 7 K 1/02			A 4 7 K 1/02	B
B 0 1 J 35/02			B 0 1 J 35/02	J
B 3 2 B 7/02	1 0 3		B 3 2 B 7/02	1 0 3
17/10			17/10	
審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平8-156404	(71) 出願人	000010087 東陶機器株式会社 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)5月29日	(72) 発明者	小島 栄一 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-182020	(72) 発明者	千国 真 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)6月14日	(74) 代理人	弁理士 渡部 温
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 防曇性鏡

(57) 【要約】

【課題】 親水性光半導体層による曇り止め処置の施された防曇性鏡において、この光半導体層の存在に起因する二重像や鏡面の暗化といった鏡像の劣化を防止する。

【解決手段】 本発明は以下の4つの解決手段を、個々に、あるいは組み合わせて用いる。

(1) 光反射面上に直接(実質的な介在層を設けることなく)光半導体層を形成する(表面鏡)。

(2) 裏面鏡の場合は、透明基材(ガラス等)の厚さを0.5mm以下と薄くする。

(3) 光半導体を含む表面層の屈折率を下げる。例えば、低屈折率のシリカ(SiO₂、屈折率1.50)を酸化チタンに混ぜて光半導体層の屈折率を下げる。

(4) 表面層に含まれる光半導体や低屈折率物質の粒子径を0.1μm以下と小さくする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光反射面を有する基材と、この基材の光反射面に形成された光半導体を含む表面層と、を備え；該光半導体の光励起に対応して表面が親水性を示すことを特徴とする防曇性鏡。

【請求項2】 裏面に反射コート層を有する透明基材と、この透明基材の表面に形成された光半導体を含む表面層と、を備え、該光半導体の光励起に対応して表面が親水性を示す防曇性鏡であって；上記透明基材の厚さが0.5mm以下であることを特徴とする防曇性鏡。

【請求項3】 裏面に反射コート層を有する透明基材と、この透明基材の表面に形成された光半導体を含む表面層と、を備え、該光半導体の光励起に対応して表面が親水性を示す防曇性鏡であって；上記表面層の屈折率が2以下であることを特徴とする防曇性鏡。

【請求項4】 上記表面層が、酸化チタン粒子及び該層の屈折率を2以下とするための他の物質（低屈折率物質）を含む請求項3記載の防曇性鏡。

【請求項5】 上記低屈折率物質が、シリカ、シリコン又はこれらの混合物である請求項4記載の防曇性鏡。

【請求項6】 上記酸化チタン粒子がアナターゼ型である請求項4又は5記載の防曇性鏡。

【請求項7】 上記表面層が光半導体粒子を含み、その光半導体粒子の粒子径が0.1μm以下である請求項1～6いずれか1項記載の防曇性鏡。

【請求項8】 上記酸化チタン粒子及び低屈折率物質の粒子の粒径が0.1μm以下である請求項4又は5記載の防曇性鏡。

【請求項9】 上記鏡が化粧鏡、浴室用鏡、車両用鏡、反射鏡又は道路鏡のいずれかである請求項1～8いずれか1項記載の防曇性鏡。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は曇り止め処置の施された防曇性鏡に関する。特に、表面に光半導体層を有し、かつこの光半導体層の存在に起因する二重像や鏡面の暗化といった鏡像の劣化を防止するような配慮のなされた防曇性鏡に関する。

【0002】

【従来の技術】本発明者は、特願平7-182020号において、光半導体を含む表面層を鏡上に形成して鏡表面を超親水化し、同面に結露する水滴を水膜とすることにより曇りを無くすことを要旨とする防曇方法を提案した。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述の技術には、次のような問題点があることが判明した。すなわち、光半導体のTiO₂を鏡表面に形成すると、高い屈

折率のために表面の反射が大きく、銀鏡面からの反射像と、二重の像を見ることになる。通常の鏡の二重像は、ガラスを斜めから覗いた場合に、表面の反射による像と銀鏡面で反射した像にずれが生じるために起こるもので、通常のガラスの場合は4%程度である。しかし高屈折率のTiO₂の場合は数十%になるため、像のずれが目立ってしまう。なお、二重像とは、鏡を斜めから見た場合、酸化チタン膜表面で反射する光の像と、銀鏡面で反射する光の像がずれて目に二重像となるものである。

【0004】屈折率 n_1 の物質Aから屈折率 n_2 の物質Bに光が入るときに両物質の界面で反射される光の割合である反射率Rは、

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2$$

である。通常の鏡の場合は、空気($n_1 = 1.00$)からガラス($n_2 = 1.52$)に入射するので、その界面の反射率は4%に過ぎない。一方、酸化チタン(TiO₂)膜を有する防曇性鏡の場合、空気($n_1 = 1.00$)からTiO₂($n_2 = 2.51$)に入射する界面の反射率は18.5%にも達する。したがって、通常の鏡の場合は気にならない二重像が、酸化チタン膜を有する防曇性鏡では目立ってしまうのである。

【0005】本発明は、親水性光半導体層による曇り止め処置の施された防曇性鏡において、この光半導体層の存在に起因する二重像や鏡面の暗化といった鏡像の劣化を防止するような配慮のなされた防曇性鏡を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は以下の4つの解決手段を、個々に、あるいは組み合わせる用いる。

(1) 光反射面上に直接（実質的な介在層を設けることなく）光半導体層を形成する（表面鏡）。これは、二重像の原因となる二つの反射面の間の距離を短くするものである。通常の鏡ではガラスの厚さ（標準5mm）だけ、鏡の表面とその反射面（銀鏡面）とは離れており、これに光の斜進角度 θ のサインを掛け、さらに2倍したものが二重像のずれとなる（ $5 \times \sin \theta \times 2$ ）。ところが、光反射面上に直接光半導体層を形成すれば、二つの反射面の間の距離は光反射面の厚さのみ（μmオーダー以下）にできるので、人間の目で分るような二重像は生じない。

【0007】(2) 裏面鏡の場合は、透明基材（ガラス等）の厚さを0.5mm以下と薄くする。(1)と同じ理由により、二重像のずれをできるだけ小さくしてやれば、見る人の違和感をできるだけ無くすることができる。透明基材の厚さを0.5mm以下とすれば、像のずれは現状標準の約1/10となる。

【0008】(3) 光半導体を含む表面層の屈折率を下げる。例えば、低屈折率のシリカ(SiO₂、屈折率1.48)やフッ化マグネシウム(MgF₂、屈折率

1.378)、酸化スズ(1.90)、アルミナ(1.63)を酸化チタンに混ぜて光半導体層の屈折率を下げてやれば、上述の理屈で光半導体層表面での光の反射率が下がり、二重像の一方が弱くなる。このような観点から、酸化チタンとしても屈折率の高いルチル型(2.7)よりも屈折率の低いアナターゼ型(2.5)を用いることが好ましい。シリカ、シリコンは屈折率が1.5程度と小さく、かつシリカ及びシリコン原子に結合した有機基の少なくとも一部を水酸基に置換したシリコンを添加すると、暗所での親水維持性能も向上するので、防曇性にも好影響をもたらす。

【0009】(4)表面層に含まれる光半導体や低屈折率物質の粒子径を0.1 μ m以下と小さくする。そうすれば、粒子による光の散乱が生じにくくなるので、鏡像が暗くなりにくい。

【0010】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1：シロキサン法による表面鏡

5mm厚のポリカーボネート板(基板)の表面にアルミ蒸着によって光反射面を形成した。次に、基板の表面を平滑化するため、予めシリコン層で被覆した。このため、日本合成ゴム(東京)の塗料用組成物“グラスカ”のA液(シリカゾル)とB液(トリメトキシメチルシラン)を、重量の比が3になるように混合し、この混合液を基板に塗布し、150℃の温度で硬化させ、膜厚3 μ mのシリコンのベースコートで被覆された複数の基板を得た。

【0011】次に、光触媒を含有する高分子塗料により基板を被覆した。塗料の塗膜形成要素が光触媒の光酸化作用によって劣化するのを防止するため、塗膜形成要素としてシリコンを選んだ。より詳しくは、アナターゼ型チタニアゾル(日産化学、TA-15)56重量部と上記“グラスカ”のA液(シリカゾル)33重量部を混合し、エタノールで希釈後、さらに“グラスカ”のA液B液11重量部を添加し、チタニア含有塗料用組成物を調整した。この塗料用組成物を基板の表面に塗布し、150℃の温度で硬化させ、アナターゼ型チタニア粒子がシリコン塗膜中に分散されたトップコートを形成した。

【0012】実施例2：アルコキシド法による裏面鏡
0.5mm厚のソーダライムガラス板(基板)を準備した。次に、エタノールの溶媒86重量部に、テトラエトキシシランSi(OC₂H₅)₄(和光純薬、大阪)6重量部と純水6重量部とテトラエトキシシランの加水分解抑制剤として36%塩酸2重量部を加えて混合し、シリカコーティング溶液を調整した。混合により溶液は発熱するので、混合液を約1時間放置冷却した。この溶液をフローコーティング法により基板の表面に塗布し、80℃の温度で乾燥させた。乾燥に伴い、テトラエトキシシランは加水分解を受けてまずシラノールSi(OH)₄に

なり、続いてシラノールの脱水縮重合により無定形シリカの薄膜が基板の表面に形成された。

【0013】次に、テトラエトキシチタンTi(OC₂H₅)₄(Merck)1重量部とエタノール9重量部との混合物に加水分解抑制剤として36%塩酸を0.1重量部添加してチタニアコーティング溶液を調整し、この溶液を基板の表面に乾燥空气中でフローコーティング法により塗布した。塗布量はチタニアに換算して45 μ g/cm²とした。テトラエトキシチタンの加水分解速度は極めて早いので、塗布の段階でテトラエトキシチタンの一部は加水分解され、水酸化チタンTi(OH)₄が生成し始めた。

【0014】次に、この基板を1~10分間約150℃の温度に保持することにより、テトラエトキシチタンの加水分解を完了させるとともに、生成した水酸化チタンを脱水縮重合に付し、無定形チタニアを生成させた。こうして、無定形シリカの上に無定形チタニアがコーティングされたガラス板を得た。

【0015】この試料を500℃の温度で焼成して、無定形チタニアをアナターゼ型チタニアに変換させた。無定形チタニアコーティングの下層には無定形シリカのコーティングが施されているので、焼成の最中にガラス板中のナトリウムのようなアルカリ網目修飾イオンがガラス基材からチタニアコーティング中に拡散していないと考えられる。次に、このガラス板の裏面に銀鏡反応により銀の反射コーティングを形成して鏡を製作した。

【0016】実施例3：TEOS法による裏面鏡
日本板硝子製の鏡(MFL3)(ガラス厚5mm)の表面に実施例2と同様の方法で無定形シリカの薄膜を形成した。

【0017】次に、テトラエトキシシラン0.69g(和光純薬)とアナターゼ型チタニアゾル1.07g(日産化学、TA-15、平均粒径0.01 μ m、TiO₂濃度15%)とがTiO₂:SiO₂=20:80(重量比)となるように混合した。そして、エタノール29.88gと純水0.36gを混合し、コーティング溶液を調整した。このコーティング溶液をフローコーティング法により鏡の表面に塗布した。この鏡を約20分間約150℃の温度に保持することにより、テトラエトキシシランを加水分解と脱水縮重合に付し、アナターゼ型チタニア粒子が無定形シリカのバインダーで結着されたコーティングを鏡の表面に形成した。

【0018】この鏡を数日間暗所に放置した後、BLB蛍光灯を用いて0.5mW/cm²の照度で約1時間紫外線を照射した。この鏡の表面の水との接触角を接触角測定器で測定したところ、接触角の読みは0°であった。光半導体層の屈折率は1.69であった。

【0019】実施例4：実施例2と同じ方法で、無定形シリカ薄膜を形成する。次にテトラエトキシチタン1重量部とエタノール9重量部との混合液に加水分解抑制剤

として36% HClを0.1重量部添加し、チタニア溶液とした。さらにシリカ溶液としては、日産化学製メタノールシリカゾル(SiO₂濃度30%)を16.7重量部とエタノール83.3重量部を混合し、SiO₂濃度5wt%とするシリカ溶液を調整した。これらチタニア溶液5gとシリカ溶液0.21gをエタノール23gに混合し、コーティング溶液を調整した後、フローコート法により塗布した。次に実施例2と同様に150℃、500℃の熱処理と銀鏡反応を経て、アナターゼ型TiO₂にシリカ粒子が分散されたコーティングの施された鏡を得た。

【0020】この鏡を数日間暗所に放置した後、BLB蛍光灯を用いて0.5mW/cm²の照度で約1時間紫外線を照射した。この鏡の表面の水との接触角を接触角測定器で測定したところ、接触角の読みは0°であった。光半導体層の屈折率は1.69であった。

【0021】実施例5：実施例2と同じ方法で0.5mm厚のガラス基板上に無定形シリカ薄膜を形成した。次いで、その上にTiO₂ターゲットを用い、酸素雰囲気中でスパッタリング法により無定形TiO₂からなる膜厚50μmの薄膜を形成した。この段階で水との接触角を測定すると47°であった。その後紫外線照度0.15mW/cm²のBLBランプを2日照射したが依然42°であった。また、この段階で呼気法による曇りの有無を調べ

ると明らかに曇りが生じた。次にこの試料を400℃、450℃、500℃で熱処理し、無定形TiO₂を結晶化させアナターゼ型とした。これらの試料について1日暗所に放置後、紫外線照度0.15mW/cm²のBLBランプを2日照射した。その後水との接触角を測定したところ、それぞれ400℃焼成品では4.6°、450℃焼成品では4.5°、500℃の焼成品では4.1°となった。また呼気法による曇りの有無の測定の結果、曇りは速やかにかき消え残留しなかった。さらに、ガラスの厚さの影響により二重像も認められなかった。

【0022】比較例：5mm厚のソーダライムガラス板のガラス表面と裏面に、実施例2と同じ方法でそれぞれ光半導体層及び銀の反射コーティングを形成した。

【0023】性能試験：防曇性については、上記実施例1、2、3、4、5及び比較例ともに優れていた。二重像については、比較例は非常に目立った。実施例2については、二重像があったが、あまり目立たなかった。実施例1、3、4及び5については、二重像がほとんど観察されず、きわめて良好な鏡像が得られた。

【0024】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の防曇性鏡は、表面に光半導体層を有するが、この光半導体層の存在に起因する二重像や鏡面の暗化といった鏡像の劣化なく、良好な鏡像が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/18			B 3 2 B 27/18	Z
C 0 3 C 17/30			C 0 3 C 17/30	Z
E 0 1 F 9/00			E 0 1 F 9/00	
G 0 2 B 5/08			G 0 2 B 5/08	F
// B 6 0 S 1/60			B 6 0 S 1/60	E
(72)発明者 早川 信	(72)発明者 渡部 俊也			
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内	福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内			
		(72)発明者 北村 厚		
		福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内		